

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-002874

(43)Date of publication of application : 09.01.1991

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 01-138529

(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1989

(72)Inventor : IZUMI ICHIRO  
TAKAMA MASAOKI  
NAKAMURA MITSUTOSHI  
MACHIDA JUNJI  
OTA KAZUO

## (54) TONER FOR HOT ROLL FIXING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To extend the non-offsetting temp. range of a toner for hot roll fixing and to improve the fixing strength by adding wax having polar groups having a specified acid value and/or a specified hydroxyl value when polyester resin is used to produce the toner.

CONSTITUTION: A toner is produced by coating core particles consisting of polyester resin for fixing and wax having polar groups with resin coating layers. The polar wax used has polar groups having a specified acid or hydroxyl value and the softening point of the polyester resin is higher than that of the polar wax. The melt viscosity  $\eta(100)$  of the toner at 100° C measured with a flow tester is  $1.5 \times 10^6 - 5 \times 10^4$  P, that  $\eta(110)$  at 110° C is  $6 \times 10^5 - 2 \times 10^4$  P and the value of  $\eta(100)/\eta(110)$  is 2-4. The toner for hot roll fixing has a wide non-offsetting temp. range and superior fixability.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2743476号

(45) 発行日 平成10年(1998) 4月22日

(24) 登録日 平成10年(1998) 2月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>G 0 3 G 9/08  
9/087

識別記号

3 1 1

F I

G 0 3 G 9/08

3 1 1

3 3 1

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平1-138529

(22) 出願日 平成1年(1989) 5月31日

(65) 公開番号 特開平3-2874

(43) 公開日 平成3年(1991) 1月9日

審査請求日 平成7年(1995) 12月4日

(73) 特許権者 999999999

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13  
号 大阪国際ビル

(72) 発明者 出水 一郎

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13  
号 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式  
会社内

(72) 発明者 高間 正彰

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13  
号 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式  
会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

審査官 井上 彌一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱ロール定着用トナー

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも定着用ポリエステル樹脂および極性基を有するワックスからなる芯粒子および該芯粒子を被覆する樹脂被覆層からなる熱ロール定着用トナーであって、極性ワックスが酸価又は水酸価を呈する極性基を有し、かつ軟化点がポリエステル樹脂>極性ワックスでトナーのフローテスターによる熔融粘度が $\eta$  (100) :  $1.5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^4$  (ポイズ)、 $\eta$  (110) :  $6 \times 10^5 \sim 2 \times 10^4$  (ポイズ) および  $\eta$  (100) /  $\eta$  (110) =  $2 \sim 4$  であることを特徴とする熱ロール定着用トナー。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、電子写真、静電記録などに用いられる熱ロール定着用トナー、さらに詳しくはポリエステル樹脂を芯粒子としてカプセル化した熱ロール定着用トナーに関

2

する。

従来の技術および課題

静電潜像の現像は、種々の方式で感光体上に形成された正または負の電荷を有する静電潜像に対し、負または正に摩擦帯電されたトナーを静電的に吸着させることにより行なわれ、次いで転写紙上にトナー画像を転写し、定着させることにより現像画像の定着が行なわれる。

現像画像の定着方式は大きく分けて、熱によりトナーを融かして紙に融着させるいわゆる熱定着方式と、圧力をかけてトナーを変形させて紙に圧着する、いわゆる圧力定着方式、それに溶剤などによりトナーを溶かして紙に溶着する溶剤定着方式などがある。現在は熱定着と圧力定着を同時に行なう熱ロール定着方式が主流で、圧力定着方式のみを採用している機種はわずかしかない。溶剤定着方式は、溶剤による公害性の点から実用に適さな

10

3

いのが実状である。

熱ロール定着方式に用いられるトナーは、広い温度領域でオフセット現象が発生せず、かつ耐ブロッキング性、現像特性、転写性、クリーニング性等にも優れていることが要求される。

更に、最近では複写作業の効率化を図るために高速定着が指向され、係る高速の熱ローラー定着用トナーとしてもローラオフセットがない温度領域が広く、かつ凝集、ブロッキング等のないことが望まれる。

かかる要求を満足するトナーとして、ポリエステル樹脂を芯材とする構成のカプセルトナーが提案されている（例えば特開昭58-205161号公報）。

かかる構成のトナーには、さらに低温度での熱定着性、離型性等の向上を図るために、通常芯材にワックスが添加されるが（例えば特開昭63-128362号公報）、単にワックスを添加するだけでは、オフセット現象の発生を伴わない定着可能温度幅（以下「非オフセット幅」という）がワックスを添加する前よりも、かえって悪くなり、しかも、トナー定着強度が低下するという問題が発生する。

発明が解決しようとする課題

本発明は、以上のような問題点を解決すべくなされたものであって、その目的は、ポリエステル樹脂を芯粒子とするカプセルトナーの低温定着性の改善を図るとともに、非オフセット幅の広い、かつ定着性に優れた熱ロール定着用トナーを提供することにある。

課題を解決するための手段

すなわち、少なくとも定着用ポリエステル樹脂および極性基を有するワックスからなる芯粒子および該芯粒子を被覆する樹脂被覆層からなる熱ロール定着用トナーであって、極性ワックスが酸価又は水酸価を呈する極性基を有し、かつ軟化点がポリエステル樹脂＞極性ワックスでトナーのフローテスターによる熔融粘度が  $\eta_{(100)}:1.5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^4$  (ポイズ)、 $\eta_{(110)}:6 \times 10^5 \sim 2 \times 10^4$  (ポイズ) および  $\eta_{(100)}/\eta_{(110)}:2 \sim 4$  であることを特徴とする熱ロール定着用トナーに関する。

本発明の熱ロール定着用トナーは、少なくとも芯粒子および該芯粒子の被覆層より構成される。

芯粒子は少なくともポリエステル樹脂、ワックスよりなり、所望により着色剤等の他の添加剤を含有しているもよい。

本発明に使用されるポリエステル樹脂は、ポリオール成分とジカルボン酸から合成されるが、ポリオール成分としては、エチレングリコール、トリエチレングリコー

4

ル、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA等が使用でき、又、ジカルボン酸成分としては、マレイン酸、フマル酸、メサコニン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチルカルボキシプロパンテトラ（メチルカルボキシ）メタン等が使用できる。

上記両成分からなるポリエステル樹脂は、熱ロール定着用として従来から使用されているもので、酸価5～30、水酸価20～50、数平均分子量（ $\overline{M}_n$ ）が  $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 、数平均分子量に対する重量平均分子量の比（ $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ）が10～50、軟化点が80～150℃、熔融粘度が100℃において  $3 \times 10^6 \sim 8 \times 10^5$  ポイズ、110℃において  $1.5 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^5$  ポイズを示し、かつ  $\eta_{100}/\eta_{110}$  が2～4の諸特性を満足するものを使用することができる。

なお、本発明における熔融粘度および軟化点は、以下の測定法により測定された値を示している。

その測定方法を第3図を用いて説明する。即ち、試料（3）1.5gを加熱体（2）の中のシリンダ（1）（断面積1cm<sup>2</sup>）内に投入し、昇温速度3℃/分で加熱する。ピストン（6）をシリンダ内に挿入し30kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、試料をノズル（4）（直径1mm）から流出させ、その時の試料の流出量、ピストンの降下距離および温度を読み取る。温度は温度検出器（5）によって検出する。

係る測定は具体的には高化式フローテスターCFT-500（島津製作所社製）を使用して行うことができる。

樹脂の軟化点温度は、上記測定においてピストンが4.8mm降下したときの温度である。

上記の方法によって、各温度の降下量を測定し、それを以下に示す式によって各温度における粘度に換算した。

$$\text{粘度 } \eta = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot P}{8 \cdot L \cdot Q} \quad (\text{ポイズ})$$

5

6

ここで R : ノズル半径 (0.5 cm)

P : 荷重 (30 kg / cm<sup>2</sup> → 3.059 × 10<sup>-4</sup> Pa)

L : ノズル長さ (0.1 cm)

Q : 流れ値 (ml / sec)

$$Q = \frac{1.5 \cdot S}{t} \quad \begin{array}{l} S: \text{シリンダー断面積 (1 cm}^2\text{)} \\ t: \text{樹脂が 1.5 cm 降下する} \\ \text{のに要する時間 (sec)} \end{array}$$

芯粒子に添加されるワックスとしては、酸価あるいは水酸価を示す極性基を有するものを使用する。係る極性基を有するワックスを添加することにより得られる熱ロール定着用トナーは、熱ロールからの離型性が改良されるのみならず、さらにより低温での熱定着が可能となり、かつ非オフセット幅の広い特性を有している。極性基を有さないワックスの添加によっては、本来ポリエステル樹脂の有している非オフセット幅を却って狭めることとなり、上記のような本発明の効果を達成することはできない。

ワックスが有すべき酸価または水酸価は、10～150である。酸価または水酸価が10より小さいと、極性基を有さないワックスの使用と変わらず、本発明の上記効果を十分得ることはできない。酸価あるいは水酸価が150より大きいと相分離し易くなり、トナーの  $\eta_{100} / \eta_{110}$  を 2～4 に維持することが困難になる。

ワックスの具体例としては、酸化型ポリエチレン系ワックス、酸化型フィシャートロブシュ、モンタン系酸ワックス、水素化ワックス等を挙げることができるが、上記酸価あるいは水酸価を示す極性基を示すものであればよく、分子量が300～4000、軟化点は60～120℃のものであれば特に制限されない。ただし、ワックスの機能を発揮させるために、その軟化点は、ポリエステル樹脂の軟化点より低いことは当然に必要とされる。

なお、本明細書における酸価は、公知の方法で測定すればよく、試料1gを適当な溶媒に溶解し、フェノールフタレイン等の指示薬を使用して酸性基を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数で表す。

水酸価も、公知の方法で測定することができ、試料1gを無水酢酸で処理したアセチル化物を加水分解し、遊離する酢酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数で表す。

ポリエステル樹脂に添加されるワックスの添加量としては、ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.5～20重量部、好ましくは1～15重量部、より好ましくは2～10重量部である。ワックスの含有量が0.5重量部より少ないと低粘度化に効果がなく、20重量部より多いとポリエステル樹脂と相分離しやすく外殻層との接着性、成膜性

に問題がある。

芯材料に着色剤を添加してもよく、着色剤としては、有機、無機いずれの顔料、染料であってもよく特に制限されない。

顔料としては、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラック；マグネタイト、フェライト、鉄、コバルト、ニッケルなどの磁性粉；酸化チタン、亜鉛華、鉛丹、弁柄、黄鉛、紺青、群青、モリブデン赤などの無機顔料；ハンザイエロー、ベンチジンイエロー、パーマネントイエロー、クロモフタールイエロー、キナクリドンイエロー、ピラゾロンオレンジ、パルカンオレンジ、オレンジレーキ、パーマネントレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ウオッチングレッド、リゾールレッド、ボルドー5B、ブリリアントカーミン6B、ブリリアントカーミン3B、レーキボルドー10B、クロモッタールレッド、キナクリドンマルーン、ローダミンBレーキ、クリスタルバイオレットレーキ、ビクトリアピュアブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ヘリオゲンブルー、フタロシアニングリーン、ピグメントグリーンBなどの有機顔料などがある。

芯粒子は、前記したポリエステル樹脂、ワックス、所望により着色剤を混合混練した後、粉碎分級して、平均粒径が3～30 μm程度に調製することにより得られ、このようにして得られた芯粒子は、さらに樹脂層で被覆することにより、耐久性、耐熱性を付与し耐ブロッキング性、現像特性、転写性、クリーニング性等にも優れたものとすることができる。係る被覆層に着色剤、荷電制御剤等を含有させてもよいが、芯粒子に着色剤を含有させ被覆層には含有させない構成を採ることにより、内部に存在する着色剤層ないしは芯材の構成にほとんど影響されることなく、外殻層を構成する合成樹脂被覆層によって、帯電極性、帯電性、現像性、耐熱性等を決定することができ、芯粒子に含まれる着色剤の種類、量等が変化しても、安定したかつ各トナー粒子間において均一な荷電性を付与することができる。

被覆層を構成する樹脂としては、熱可塑性樹脂例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂あるいはスチレン

20

30

40

50

7

ーアクリル系共重合樹脂が挙げられる。

被覆層を形成する方法としては、芯粒子および芯粒子に対して小粒径、より具体的には約1/5以下、好ましくは1/10以下の微粒子（すなわち、樹脂微粒子であり、所望により着色剤、荷電制御剤、ワックスおよび無機微粒子などを含有させていてもよい）を適当な配合比で機械的に混合し、ファンデルワールス力および静電気力の作用により前記芯粒子の周囲に均一に微粒子を付着させた後、微粒子を例えば衝撃力などにより生じる局部的温度上昇により微粒子を軟化させ成膜する方法が好ましく挙げられる。なお、ここで使用される被覆層形成用樹脂微粒子は、具体的には平均粒径が $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが使用される。平均粒径が $0.05 \mu\text{m}$ より小さい粉体は製造上むずかしく、また $3 \mu\text{m}$ より大きいと、芯粒子の表面を被覆成膜化することが難しくなる。芯粒子のポリエステル樹脂より被覆層に含まれる樹脂のほうが軟化点の高いものであっても、容易に芯粒子の外表面を実質的に完全に覆う被覆層を形成できるものである。またこのようにして得られるトナー粒子の表面性状は芯粒子および被覆層形成用樹脂粒子の組成、物性（粒径、熱的特性およびゲル化成分等）を選ぶことにより、さらに処理条件、処理回数を適宜選択することにより平滑性・表面粗度を変化させることができる。なお、このような方法において好適に用いられ得る装置としては、高速気流中衝撃法を応用したハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、オングミル（ホソカワミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）などがある。

しかしながら、被覆層の形成方法としては、上記のごとき方法に何ら限定されるものではない。

芯粒子の被覆に用いられる樹脂微粒子は、粉砕法によるもの、乳化重合、懸濁重合などの造粒重合法によるもの、懸濁法、スプレードライ法などの湿式造粒法によるものなど公知の方法によって得られるものであればいずれでもよい。

芯粒子の被覆層をさらに被覆し、2層構成としてもよい。

以上のようにして得られる本発明の熱ロール定着用トナーは、平均粒径 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度で $100^\circ\text{C}$ での熔融粘度が $1.5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^4$ ポイズ、 $110^\circ\text{C}$ での粘度が $6 \times 10^5 \sim 2 \times 10^4$ ポイズの範囲の値を有し、かつ $\eta_{100}/\eta_{110}$ が $2 \sim 4$ であり、広い非オフセット温度幅を有する。

本発明のトナーにおいては広い非オフセット温度幅を確保しながら粘度を下げるので、低温定着用トナーあるいは透光性カラートナーへの適用が可能となる。

#### 樹脂の合成 (I)

ポリオキシプロピレン (2.2) -2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン690g、及びテレフタル酸216g、n-ドデシルコハク酸115g、0.05gのジブチル錫オ

8

キシドを加え、1ℓの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレススチール製攪拌器、流下式コンデンサー及び窒素導入管をつけマントルヒーターで、 $270^\circ\text{C}$ に昇温し、窒素気流中で反応を進め酸価が $15\text{mgKOH/g}$ になった時点で冷却し、反応を停止させる。

得られたポリエステルは、酸価は $15\text{mgKOH/g}$ 、水酸価は $38\text{mgKOH/g}$ であった。又フローテスターにおける粘度 $T_m: 120^\circ\text{C}$ 、 $\eta_{100}: 1.2 \times 10^6$ ポイズ、 $\eta_{110}: 5.2 \times 10^5$ ポイズ、 $\eta_{100}/\eta_{110}: 2.19$ 、数平均分子量 ( $\Delta \overline{M}_n \nabla$ ) : 5600, ( $\Delta \overline{M}_w \nabla$ ) / ( $\Delta \overline{M}_n \nabla$ ) 25であった。この樹脂を (I) とする。

#### 樹脂の合成 (II)

ポリオキシプロピレン (2.2) -2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン490g及びポリオキシエチレン (2.0) -2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン190g及びフマル酸139g、n-ドデシルコハク酸142g、及び無水トリメリット酸58gを用い、樹脂 (I) と同じ方法でポリエステルを合成した。

得られたポリエステルは、酸価:  $27\text{mgKOH/g}$ 、水酸価 $20\text{mgKOH/g}$ 、 $T_m: 126^\circ\text{C}$ 、 $\eta_{100}: 2.5 \times 10^6$ ポイズ、 $\eta_{110}: 7 \times 10^5$ ポイズ、 $\eta_{100}/\eta_{110}: 3.57$ 、数平均分子量 ( $\Delta \overline{M}_n \nabla$ ) : 4600, ( $\Delta \overline{M}_w \nabla$ ) / ( $\Delta \overline{M}_n \nabla$ ) : 15であった。この樹脂を (II) とする。

#### 樹脂の合成 (III)

ポリオキシプロピレン (2.2) -2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン350g及びポリオキシエチレン (2.2) -2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン170g及びテレフタル酸170g、n-ドデシルコハク酸250g、を用い、樹脂 (I) と同じ方法でポリエステルを合成した。

得られたポリエステルの酸価は、 $40\text{mgKOH/g}$ 、水酸価は、 $10\text{mgKOH/g}$ 、 $T_m: 130^\circ\text{C}$ 、 $\eta_{100}: 1 \times 10^6$ ポイズ、 $\eta_{110}: 4.3 \times 10^5$ 、 $\eta_{100}/\eta_{110}: 2.33$ 、数平均分子量 ( $\Delta \overline{M}_n \nabla$ ) : 3800, ( $\Delta \overline{M}_w \nabla$ ) / ( $\Delta \overline{M}_n \nabla$ ) : 40であった。この樹脂を (III) とする。

#### 被覆層形成用樹脂微粒子 a の製造

過硫酸アンモニウム0.4gをイオン交換水800gに溶解せしめ、四つ口フラスコに移し、窒素置換の後、 $75^\circ\text{C}$ に加温し、メチルメタクリレート150g、n-ブチルアクリレート50g、メタクリル酸8gに溶解したものを投入し、攪拌速度500rpmで6時間重合せしめて、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ の被覆層形成用樹脂微粒子 a を得た。該粒子 a の軟化点は $105^\circ\text{C}$ であった。

#### 被覆層形成用樹脂微粒子 b の製造

2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 2塩酸塩0.3gをイオン交換水800gに溶解せしめ、四つ口フラスコに移し、窒素置換の後、 $70^\circ\text{C}$ に加温し、メチルメタクリレート100g、スチレン100g、n-ブチルアクリレート50gを投入し、攪拌速度200rpmで3時間重合せしめて、平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ の被覆層形成用樹脂微粒子 b を得た。該

10

20

30

40

50

9

粒子 b の軟化点は 120℃ であった。

被覆層形成用樹脂微粒子 c の製造

過硫酸アンモニウム 0.2g をイオン交換水 800g に溶解せしめ、四つ口フラスコに移し、窒素置換の後、70℃ に加温し、スチレン 150g、n-ブチルアクリレート 50g を滴下ロートにより、2 時間で滴下し、滴下終了後 4 時間重合せしめ、平均粒径 0.3 μm の被覆層形成用樹脂微粒子 c を得た。該微粒子 c の軟化点は 90℃ であった。

芯粒子 a の製造例

- ・樹脂 (I) : 100 重量部
- ・モンタン系ワックス；ヘキストワックス S (ヘキスト社製)；(融点 84℃、AV145) : 5 重量部
- ・カーボンブラック；MA# 8 (三菱化成社製) : 5 重量部

上記材料をボールミルで充分混合した後、130℃ に加熱した 3 本ロール上で混練した。混練物を放置冷却後、フェザーミルを用い粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉砕した。つぎに、風力分級し、平均粒径 11 μm の微粉末を得た。得られた微粒子を芯粒子 a とする。

芯粒子 a； $\eta_{100}$ :  $3.5 \times 10^5$ 、 $\eta_{110}$ :  $1.6 \times 10^5$ 、 $\eta_{100}/\eta_{110}$ : 2.19。

芯粒子 b の製造例

- ・樹脂 (II) : 100 重量部
- ・フッシャトロブシュワックス；サゾールワックス A1 (サゾール社製) (融点 110℃、AV28) : 3 重量部
- ・銅フタロシアニンブルー；Fastogen Slue BSF-A (大日本インキ化学工業社製) : 5 重量部

上記材料を芯粒子 a の製造例と同様にして芯粒子 b を得た。

芯粒子 b； $\eta_{100}$ :  $5.2 \times 10^5$ 、 $\eta_{110}$ :  $2.2 \times 10^5$ 、 $\eta_{100}/\eta_{110}$ : 2.37。

芯粒子 c の製造例

- ・樹脂 (III) : 100 重量部
- ・ポリエチレン系ワックス；ハイワックス 4051E (三井石油化学社製) (融点 120℃、AV12) : 10 重量部

上記材料を芯粒子 a の製造例と同様にして芯粒子 c を得た。

芯粒子 c； $\eta_{100}$ :  $7.3 \times 10^5$ 、 $\eta_{110}$ :  $3.2 \times 10^5$ 、 $\eta_{100}/\eta_{110}$ : 2.21。

芯粒子 d の製造例

- ・樹脂 (I) : 100 重量部
- ・水素化系ワックス；カスターワックス A (日本油脂社製) (融点 84℃、OHV155) : 5 重量部
- ・カーボンブラック；MA# 100 (三菱化成社製) : 8 重量部

上記材料を芯粒子 a の製造例と同様にして芯粒子 d を得た。

芯粒子 d； $\eta_{100}$ :  $1.4 \times 10^5$ 、 $\eta_{110}$ :  $4 \times 10^4$ 、 $\eta_{100}/\eta_{110}$ : 3.50。

芯粒子 e の製造例

10

芯粒子 a の製造例において、ヘキストワックス S5 重量部の代わりにポリプロピレンワックス；ビスコール 550P (三洋化成工業社製) (融点 150℃ AV=0) 5 重量部とする以外は同様に行ない芯粒子 e を得た。

芯粒子 e； $\eta_{100}$ :  $1.3 \times 10^6$ 、 $\eta_{110}$ :  $5.6 \times 10^5$ 、 $\eta_{100}/\eta_{110}$ : 2.32。

芯粒子 f の製造例

芯粒子 a の製造例において、ヘキストワックス S5 重量部の代わりにポリエチレンワックス；ハイワックス 110P (三井石油化学社製) (融点 113℃ AV=0) 5 重量部とする以外は同様に行ない芯粒子 f を得た。

芯粒子 f； $\eta_{100}$ :  $1.1 \times 10^6$ 、 $\eta_{110}$ :  $4.3 \times 10^5$ 、 $\eta_{100}/\eta_{110}$ : 2.56。

芯粒子 g の製造例

芯粒子 a の製造例において、ヘキストワックス S5 重量部の代わりにビニルエーテルワックス；Vワックス (BASF 社製) (融点 46℃ AV=0) 5 重量部とする以外は同様に行ない芯粒子 g を得た。

芯粒子 g； $\eta_{100}$ :  $6.8 \times 10^5$ 、 $\eta_{110}$ :  $8.2 \times 10^4$ 、 $\eta_{100}/\eta_{110}$ : 7.07。

トナー a の製造例

着色剤を含有し粉碎で得た芯粒子 a 100 重量部と被覆層形成用樹脂微粒子 a 10 重量部をヘンシェルミキサーに入れ 1500rpm の回転数で 2 分間混合攪拌し芯粒子 a の表面に樹脂微粒子 a を付着させた。次に奈良機械ハイブリダイゼーションシステム NHS-1 型を用い 7000rpm で 3 分間の処理を行い、成膜化された樹脂被覆層を形成した。

さらにここで得られた樹脂被覆層を有する着色剤含有芯粒子 100 重量部に対し、正の荷電制御剤ニグロシンベース EX (オリエン化学社製) 0.5 重量部を上記と同様の処理を行うことにより、ニグロシンベース EX をトナー表面に固着させ、実施例 1 のトナーである平均粒子 11.0 μm のトナー a を得た。

トナー b の製造例

トナー a の製造例において芯粒子 a を芯粒子 b に、被覆層形成用樹脂微粒子 a を被覆層形成用樹脂微粒子 b に、ニグロシンベース EX をボントロン P-51 (オリエン化学社製) とする以外は同様に行ない実施例 2 のトナーであるトナー b を得た。

トナー c の製造例

芯粒子 c 100 重量部とカーボンブラック (三菱化学工業社製；MA# 8) 8 重量部を 10 g ヘンシェルミキサーに入れ 1500rpm の回転数で 2 分間混合攪拌し芯材粒子 c の表面にカーボンブラックを付着させた。次に奈良機械ハイブリダイゼーションシステム NHS-1 型を用い 7000rpm で 3 分間の処理を行い、カーボンブラックを芯粒子 c 表面に固定化した。

さらに上記カーボンブラックを処理した芯粒子 c 100 重量部と被覆層形成用樹脂微粒子 c 20 重量部を上記と同様の処理にかけ、成膜化された樹脂被覆層を設けた。さら

50

11

にここで得られた粒子100重量部に対し、負の荷電制御剤クロム錯体塩型染料スピロンブラックTRH（保土谷化学工業社製）0.3重量部を上記と同様の処理を行うことにより、スピロンブラックTRHをトナー表面に固着させ、実施例3のトナーであるトナーcを得た。

トナーdの製造例

トナーaの製造例において芯粒子aを芯粒子dに、する以外は同様に行ない実施例4のトナーであるトナーdを得た。

トナーe、f、gの製造例

トナーaの製造例において芯粒子aを芯粒子eにする以外は同様に行ない、比較例1のトナーであるトナーeを得た。

また、上記と同じく芯粒子aを芯粒子fにした比較例2のトナーであるトナーfを得た。

また、上記と同じく芯粒子aを芯粒子gにした比較例3のトナーであるトナーgを得た。

トナーhの製造例

着色剤を含有し粉砕で得た芯粒子a100重量部と正の荷電制御剤ニグロシンベースEX0.5重量部をヘンシェルミキサーに入れ1500rpmの回転数で2分間混合攪拌し芯粒子aの表面にニグロシンベースを付着させた。次に奈良機械ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型を用い7000rpmで3分間の処理を行い、ニグロシンベースをトナー表面に固着させ、比較例4のトナーであるトナーhを得た。

なお、このようにして得られた各トナーの構成を表1に、使用したワックスの物性について表2にまとめた。

表 1

|      | 樹脂      | ワックス       | 芯粒子 | 被覆層形成用樹脂微粒子 | トナー  | トナー極性 |
|------|---------|------------|-----|-------------|------|-------|
| 実施例1 | 樹脂(I)   | 極性基含有ワックス  | a   | a           | トナーa | (+)   |
| 2    | 樹脂(II)  | 極性基含有ワックス  | b   | b           | トナーb | (+)   |
| 3    | 樹脂(III) | 極性基含有ワックス  | c   | c           | トナーc | (-)   |
| 4    | 樹脂(I)   | 極性基含有ワックス  | d   | a           | トナーd | (+)   |
| 比較例1 | 樹脂(I)   | 極性基無含有ワックス | e   | a           | トナーe | (+)   |
| 2    | 樹脂(I)   | 極性基無含有ワックス | f   | a           | トナーf | (+)   |
| 3    | 樹脂(I)   | 極性基無含有ワックス | g   | a           | トナーg | (+)   |
| 4    | 樹脂(I)   | 極性基含有ワックス  | a   | なし          | トナーh | (+)   |

12

表 2

|      | ワックス           | 融点  | AV  | OHV |
|------|----------------|-----|-----|-----|
| 実施例1 | モンタン系ワックス      | 84  | 145 | 0   |
| 2    | フッシャートロブシェワックス | 110 | 28  | 0   |
| 3    | ポリエチレンワックス     | 120 | 12  | 0   |
| 4    | 水素化系ワックス       | 84  | 0   | 155 |
| 比較例1 | ポリプロピレンワックス    | 150 | 0   | 0   |
| 2    | ポリエチレンワックス     | 113 | 0   | 0   |
| 3    | ビニルエーテルワックス    | 46  | 0   | 0   |
| 4    | モンタン系ワックス      | 84  | 145 | 0   |

キャリアの製造

成分

重量部

ポリエステル樹脂

100

(軟化点123℃、ガラス転移点65℃、AV23、OHV40)

Fe-Zn系フェライト微粒子

500

20 MFP-2 (TDK社製)

カーボンブラック

(三菱化成工業社製、AM#8)

2

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分混合、粉砕し、次いでシリンダ部180℃、シリンダヘッド部170℃に設定した押し出し混練機を用いて、熔融、混練した。混練物を放置冷却後、フェザーミルを用いて粗粉砕し、さらにジェットミルで微粉砕した後、分級機を用いて分級し、平均粒径60μmのキャリアを得た。

諸特性に対する評価の方法

30 このようにして得られた実施例1～4および比較例1～4のトナーa～hに対して以下に述べるように諸特性の評価を行なった。なお、トナーa～hそれぞれ100重量部に対してコロイダルシリカR-972（日本アエロジル社製）：0.1重量部で後処理を行い、諸特性に対する評価に用いた。

1) 定着性テスト

所定のトナー及びキャリアをトナー／キャリア＝7/93の割合で混合し、2成分系現像剤を調整した。この現像剤を用い、実施例1～2、4、比較例1～4に対してはER-470Z（ミノルタカメラ社製）を、実施例3に対してはEP-570Z（ミノルタカメラ社製）を用いて未定着の初期の画出しサンプルを得、次にテフロン系の樹脂をコートした60φの定着ローラーとその下に圧力100kgをかけて圧接したLTVゴムローラーからなる定着器を使用し、45cm/secの速度で未定着画像を定着した。その時の高温オフセット、低温オフセットの発生温度および160℃で定着したときのID1.2の定着強度を求めた。なお実施例3については実施例1におけるトナーaのID1.2に相当するトナー付着量におけるID1.1にて行なった。

50 高温オフセットとは、熱ロールに接したトナーが溶融

13

し軟化してローラーに付着したトナーが2回転目にコピー紙に転写する現象で、一方、低温オフセットとは熱ロールによりトナーが十分溶融せず表面のみ溶けたので、紙への定着がほとんどなく熱ロールに付着したトナーが2回転目に、コピー紙に転写する現象である。

IDとは、画像濃度をサクラ反射濃度計での値である。

ID1.2で80%以上、強度が必要である。また非オフセット幅は100℃以上が必要である。

定着強度はコピーした画像を砂ケシゴムの上に1kgの荷重をのせた特性の装置でこすってトナー画像を消す。このとき砂ケシゴムでこする前後の反射濃度の比を100分率で表した。

## 2) 耐熱テスト

各トナーを50ccポリビンに5g入れ、50℃の環境下に24時間保管した後の凝集性で判断しランク付けを行った。△以上で実用上可能であるが、○以上が好ましい範囲である。

それぞれの結果を表3にまとめた。

表 3

|       | 定着性         |                    |                |             | 耐熱性 |
|-------|-------------|--------------------|----------------|-------------|-----|
|       | 低温オフセット発生温度 | 高温オフセット発生温度<br>[℃] | 非オフセット幅<br>[℃] | 定着強度<br>[%] |     |
| 実施例 1 | 130         | 240                | 110            | 93          | ○   |
| 2     | 140         | 240                | 100            | 95          | ○   |
| 3     | 120         | 230                | 110            | 98          | ○   |
| 4     | 130         | 240                | 110            | 92          | ○   |
| 比較例 1 | 160         | 240                | 80             | 76          | ○   |
| 2     | 150         | 230                | 80             | 72          | ○   |
| 3     | 120         | 120                | 0              | 95          | ○   |
| 4     | 130         | 240                | 110            | 92          | ×   |

表3より実施例1～4において非オフセット幅が100℃以上存在し、且つ定着強度も80%以上確保されており、また耐熱性も満足なものであるのに対し、比較例1

14

～3においては非オフセット幅が100℃未満で、定着強度が80%以下である。比較例4において定着性は実用上問題ないが耐熱性が悪いことより使用不可能であることがわかる。

また第1図に実施例1と比較例1を載けて定着温度を変化させたときの定着強度の関係を示した。比較例1は実施例1とくらべて低温で定着を行なうほど定着強度は悪くなった。

次に第2図に樹脂(I)、(II)、(III)及び実施例1、4、比較例1～3のトナーの温度と溶融粘度との関係を示した。

各実施例のトナーの溶融粘度は、芯粒子の樹脂

(I)、(II)、(III)のそれよりも1ケタ程度低くなっており、しかも温度に対する溶融粘度の直線の傾きが、芯粒子樹脂の傾きとほぼ同じであることがわかる。

比較例のトナーの溶融粘度は、高く維持されたまま(比較例1)であり、しかも、温度に対する溶融粘度の直線の傾きが芯粒子樹脂の傾きよりかなり、大きくなっていることがわかる(比較例2、比較例3)。

以上の事実からも、本発明の熱ロール定着用トナーは、広い非オフセット幅が維持されており、かつより低温での定着が可能であることが理解される。

発明の効果

本発明に従い、ポリエステル樹脂を熱ロール定着用トナーに適用するに際して、酸価および/または水酸価を呈する極性基を有するワックスを添加することにより非オフセット温度幅が広く、定着強度に優れたトナーを得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

第1図は、トナー定着強度の比較を示す図である。

第2図は、温度と粘度の関係を示す図である。

第3図は、粘度の測定方法を示す図である。

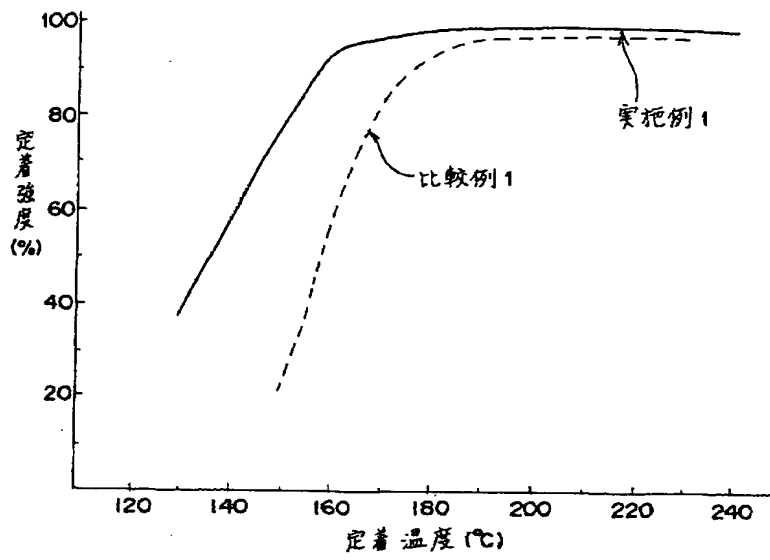
1……シリンダー、2……加熱体

3……試料、4……ノズル

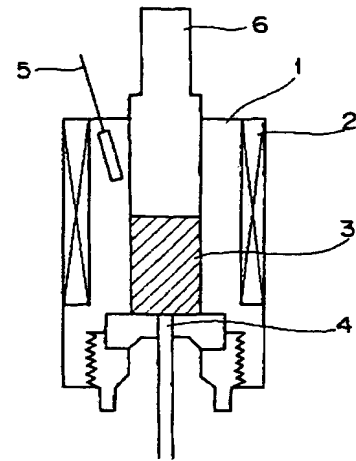
5……温度検出器、6……ピストン



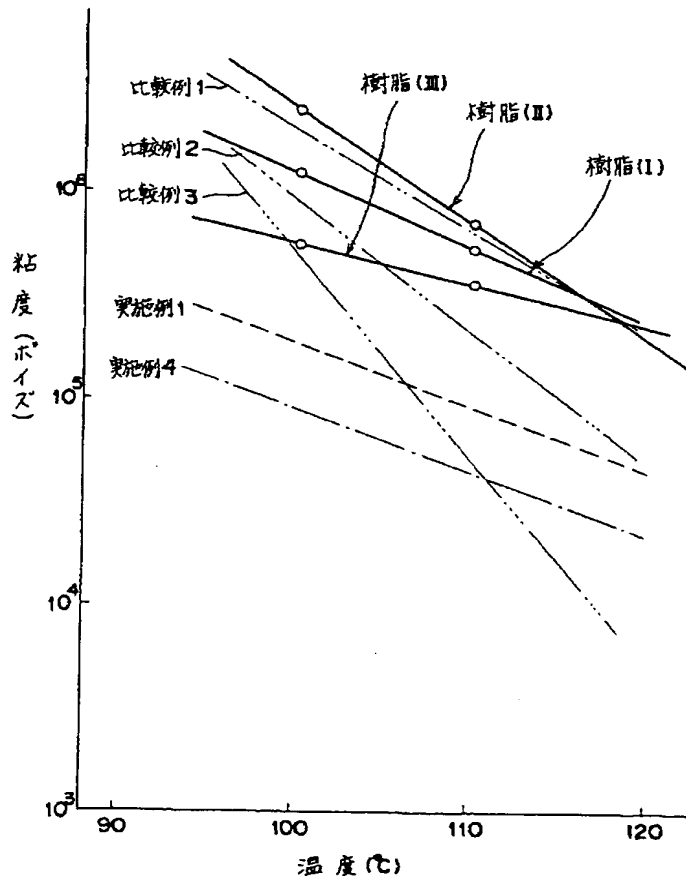
【第1図】



【第3図】



【第2図】



17

フロントページの続き

(72)発明者 中村 光俊  
大阪府大阪市中央区安土町 2 丁目 3 番 13  
号 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式  
会社内  
(72)発明者 町田 純二  
大阪府大阪市中央区安土町 2 丁目 3 番 13  
号 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式  
会社内

10

18

(72)発明者 太田 和夫  
大阪府大阪市中央区安土町 2 丁目 3 番 13  
号 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式  
会社内  
(56)参考文献 特開 昭58-205161 (J P, A)  
特開 昭63-128358 (J P, A)  
特開 昭63-128359 (J P, A)  
特開 昭63-128362 (J P, A)